

## Фотолюминесценция кристаллов ниобата лития, легированных магнием в широком диапазоне концентраций

М.В. Смирнов<sup>1</sup>, Н.В. Сидоров<sup>1</sup>, М.Н. Палатников<sup>1</sup>, В.Б. Пикулев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,  
184209 Апатиты, Россия  
e-mail: m.smirnov@ksc.ru

<sup>2</sup>Петрозаводский государственный университет, 185910 Петрозаводск, Россия

Создание на основе монокристалла ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) принципиально новых и модифицирование уже имеющихся функциональных материалов для телекоммуникационного оборудования, для электрооптических элементов интегральной оптики (модуляторов, переключателей, оптических затворов), для преобразования лазерного и широкополосного излучения является актуальной задачей современного оптического материаловедения. Роль дефектов в виде мелких и глубоких электронных ловушек, а также дефектов, изменяющих поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Nb}^{5+}$ , легирующий катион) и тонких особенностей упорядочения структурных единиц кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , является определяющей в формировании практически значимых физических характеристик, в частности, люминесцентных свойств, эффекта фоторефракции, величины напряженности коэрцитивного поля [1].

Одним из способов изменения многих физических характеристик кристалла  $\text{LiNbO}_3$  является легирование катионами металлов. В частности, при легировании катионами  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  происходит увеличение его оптической стойкости и уменьшение величины коэрцитивного поля относительно кристаллов конгруэнтного состава [1, 2]. При этом изменяется состояние дефектности кристалла, что должно приводить к различным электронным релаксациям с излучательными и безызлучательными переходами. В связи с этим нами проведены сравнительные исследования фотолюминесцентных свойств кристаллов ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ), легированных магнием в широком концентрационном диапазоне (0.03-0.89 вес. %). Ниобат лития конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) выступал в качестве объекта сравнения.

Исследуемые кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  были выращены в воздушной атмосфере методом Чохральского из гранулированной шихты. Легирование  $\text{Mg}^{2+}$  кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  осуществлялось с помощью прямого легирования расплава (0.03, 0.08, 0.35, 0.5 вес. %) и с использованием твердофазной лигатуры (0.89 вес. %), подробное описание которых можно найти в работах [3].

Измерение спектров фотолюминесценции проводилось с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 Black Illuminated (Hamamatsu) в видимой области спектра (380-750 нм) в нормальных условиях. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He-Cd лазер (325 нм, 15 мВт).

На Рисунке 1 представлены спектры фотолюминесценции серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.03-0.89 вес. %) в сравнении со спектром кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Все спектры состоят из широкого максимума около 610 нм. При легировании магнием кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  происходит уменьшение интенсивности свечения во всем исследуемом диапазоне длин волн вне зависимости от концентрации легирующей примеси. Так интегральная интенсивность спектра фотолюминесценции  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  уменьшается на 34 % при легировании  $\text{Mg} = 0.03$  вес. %. Дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси вплоть до 0.50 вес. % приводит к немонотонному изменению интенсивности свечения. Кроме того, для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.5 вес. %) наблюдается преобладание интенсивности свечения при 580 нм. При концентрации  $\text{Mg} = 0.89$  вес. % в спектре наблюдается дальнейшее смещение люминесцентного гало на ~100 нм в «синюю» область спектра и снижению интенсивности фотолюминесценции (Рис. 1).

Известно, что в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг присутствует доля избыточных атомов ниобия в позициях лития ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) и компенсационных дефектов в виде вакансий по литию и ниобию ( $V_{\text{Li}}$ ,  $V_{\text{Nb}}$ ) [1]. При этом в двухцентровой модели переноса заряда наблюдается захват свободного электрона на электронной ловушке с образованием либо полярона малого радиуса  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (с энергией захвата  $E_t = -1.4$  эВ), либо стабильной биполярной пары  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$ , излучение которых наблюдается в видимой области спектра [4].

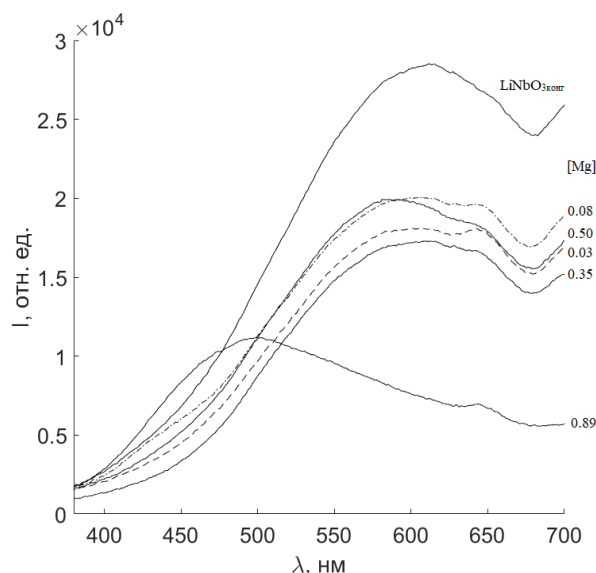


Рисунок 1. Спектры фотолуминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$  (0.03-0.89 вес.%) относительно спектра кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг.

Увеличение концентрации Mg в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  приводит к изменению количества собственных дефектов: при малых концентрациях ( $\text{Mg} < 3$  мол. %) происходит замещение  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , при высоких концентрациях ( $3 < \text{Mg} < 8$  мол. %) – замещение лития в основных позициях [1]. В сильно легированных полупроводниках n-типа может происходить заполнение уровней энергии вблизи дна зоны проводимости, что приводит к смещению края фундаментального поглощения в «синюю» область спектра. В сегнетополупроводниках такая особенность должна приводить к сдвигу температуры Кюри в сторону низких температур [5]. Уменьшение центров свечения за счёт уменьшения количества дефектов вследствие внедрения в кристаллическую решётку  $\text{LiNbO}_3$  атомов Mg приводит к уменьшению фотолуминесценции (Рис. 1). С одной стороны, при концентрации  $\text{Mg} = 0.89$  вес. % смещение гало можно объяснить за счёт заполнения энергетических зон. С другой стороны, смещение можно объяснить изменением структуры энергетических уровней с образованием новых каналов рекомбинации с участием «центр свечения-Me» за счёт изменения кристаллического поля вблизи места внедрения катиона металла (эффект Яна-Тейлора).

1. Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин, *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука), 255 (2003).
2. S. Kumaragurubaran, S. Takekawa, M. Nakamura, S. Ganesamoorthy, K. Terabe, K. Kitamura, *Conf. on Lasers & Electro-Optics*, 393 (2005).
3. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова, *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (КНЦ РАН), 241 (2017).
4. И.Ш. Ахмадулин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев, *ФТТ* **40**(6), 1109 (1998).
5. В.М. Фридкин, *Сегнетоэлектрики-полупроводники* (Наука), 408 (1976).